

POWERED BY **Dialog****Widely effective deodorants - contain copper amino-chloro-toluene sulphonate****Patent Assignee: KOHJIN CO LTD****Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 11137657	A	19990525	JP 97317766	A	19971105	199931	B

Priority Applications (Number Kind Date): JP 97317766 A (19971105)**Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 11137657	A		5	A61L-009/01	

Abstract:

JP 11137657 A

A deodorant contains copper amino-chloro toluenesulphonate. Also claimed is a deodorant composition containing the copper salt held in a porous support. Also claimed is a deodorant containing the copper salt and ferrous tannate. Also claimed is a deodorant containing the copper and ferrous salts held in a porous support.

USE - The deodorants and compositions are typically used in toilets, refrigerators and smoking rooms.

ADVANTAGE - The deodorants are widely effective against bad smelling gases, such as hydrogen sulphide, ammonia, methyl mercaptan, triethylamine, acetaldehyde and pyridine and are very inexpensive.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 12558932

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-137657

(43)公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

A 6 1 L 9/01

A 6 1 L 9/01

K

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-317766

(22)出願日 平成9年(1997)11月5日

(71)出願人 000142252

株式会社興人

東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号

(72)発明者 赤田 和哉

大分県佐伯市東浜1番6号 興人パルプ株式会社内

(54)【発明の名称】 消臭剤及び消臭剤組成物

(57)【要約】

【目的】 多くの種類の悪臭に対して消臭効果をもち、安定で効率的且つ安価な消臭剤を提供する。

【構成】 アミノクロロトルエンスルホン酸銅を消臭成分として用いることにより、非常に安価で、硫化水素、アンモニア、メチルメルカプタン、トリメチルアミン、アセトアルデヒド、ピリジン等の広い範囲の臭気物質を、高い消臭力でしかも短時間に除去できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アミノクロロトルエンスルホン酸銅を含有した消臭剤。

【請求項2】 アミノクロロトルエンスルホン酸銅を多孔質の担体に担持させた消臭剤組成物。

【請求項3】 アミノクロロトルエンスルホン酸銅とタンニン酸第1鉄塩とを含有した消臭剤。

【請求項4】 アミノクロロトルエンスルホン酸銅とタンニン酸第1鉄塩とを多孔質の担体に担持させた消臭剤組成物。

【請求項5】 多孔質の担体がパルプである請求項2及び4記載の消臭剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、多くの臭気に対する良好な消臭剤、詳しくはアミノクロロトルエンスルホン酸銅を含有した消臭剤及び消臭剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】生活水準が高まるに伴い、一般生活をはじめとして多くの場面で臭気に対する関心が高まっている。消臭剤として最も一般的なものは、芳香剤や活性炭を主成分としたものであるが、芳香剤は性質上特有の臭いを持っており使用する場所が限られるばかりか、使用条件によっては逆に芳香臭が悪臭に感じられる場合がある。また、活性炭は、細孔中に臭気物質を吸着するため広い範囲での消臭が可能となるが、一度吸着した臭気物質が気温湿度等の条件により脱着をおこしたり、アンモニアなど低分子量の臭気物質は吸着し難いという欠点があった。

【0003】一方、金属イオンを用いた化学的消臭効果による消臭剤も多く提案されているが、化学的消臭には対象としている臭気以外には消臭効果が低いという欠点があり、銅イオンは含硫黄物質に対する消臭能力は非常に高いが、アミン類、アルデヒド類等に対する消臭能力は比較的低く、第1鉄イオンは含窒素物質に対する消臭能力は非常に高いが、含硫黄物質に対する消臭能力は比較的低い。例えば、タンニン酸の遷移金属塩を用いた消臭方法として特開昭54-8725号公報、特公昭54-18358号公報、特開平1-266275号公報等が報告されているが、トリメチルアミンをはじめとした窒素系の悪臭物質に対しては高い消臭効果を示すが、硫化水素、メチルメルカプタンといった硫黄系の悪臭物質に対する消臭効果が比較的低く、用いる条件によって十分な消臭効果を得ることが出来なかった。また、それぞれの欠点を補うべく、例えば銅イオンと第1鉄イオンを混合して使用すると、還元作用と酸化作用という相反する消臭機構を持つため消臭作用が相殺され、消臭能力の低下をもたらしていた。

【0004】一方、アルデヒド類に対する消臭成分として、特開平2-180634号公報、特開平3-296

434号公報、特開平5-23588号公報、特開平6-225927号公報等で芳香族アミン類を用いる提案がされているが、これらのみではアルデヒド類以外の臭気物質に対する消臭能力はあまり望めないし、水溶性を持つ芳香族アミン類の銅塩と鉄塩を混合して用いても、銅イオンと鉄イオンの相殺作用を防ぐことは困難であった。

【0005】更に、特開平8-299421号公報にはスルホン酸基を持つビニル化合物の金属塩を重合し不溶性にする消臭ゲルが提案されているが、この方法ではアルデヒド類に対する消臭効果は望めなかった。また、チタン系をはじめとした金属の光触媒作用を利用したものもあるが、消臭速度が遅く、高価であるため一般には使用し難かった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】臭気物質の数は非常に多いため、通常の消臭剤は、例えば、トイレ用、冷蔵庫用、タバコ用といった消臭できる臭気が限定され、汎用の消臭剤が望まれているが、例えば、銅イオンと第1鉄イオンを混合して用いるためには、消臭剤を酸性にしておく必要があるため、担体に含浸等により担持させた場合は担体の劣化をまねきやすく、消臭剤の形状は液状かゲル状等に限定されていた。これら欠点を補うためpHを中性～塩基性にとすると、消臭作用の相殺作用により反応性が低下したり、空气中酸素による酸化作用が急速に進展するといった問題点があった。本発明はかかる問題点を解決した、多くの種類の悪臭に対して消臭効果を持ち、安定で効率的且つ安価な消臭剤を提供することを課題とする。

【0007】

【問題を解決するための手段】本発明者らはかかる課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、非常に安価で、硫化水素、アンモニア、メチルメルカプタン、トリメチルアミン、アセトアルデヒド、ピリジンといった非常に広い範囲の臭気物質を非常に高い消臭力でしかも短時間に除去できる消臭剤を見だし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明はアミノクロロトルエンスルホン酸銅を含有した消臭剤、アミノクロロトルエンスルホン酸銅とタンニン酸第1鉄塩とを併用した消臭剤、及びこれらを多孔質の担体に担持させた消臭剤組成物を提供するものである。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるアミノクロロトルエンスルホン酸銅は、アミノクロロトルエンスルホン酸を銅イオンと反応させることにより容易に得ることが出来る。すなわち、アミノクロロトルエンスルホン酸を水等の溶媒に溶解した後、銅イオンを加えることにより速やかに難水溶性のアミノクロロトルエンスルホン酸銅が形成される。銅塩の組成は取得方法により異なり、通常アミノクロロトルエンスルホン酸対銅が2.5～3対1であるが、この組成比の塩

に限定されるものではない。

【0009】出発物質として用いられるアミノクロロトルエンスルホン酸は、通常C酸と表記される3-アミノ-6-クロロトルエン-4-スルホン酸や4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸といった異性体に関わらず、アミノクロロトルエンスルホン酸ナトリウムをはじめとして、分子内スルホン酸基がアルカリ金属やアンモニウムと塩を形成していてもよい。これらのアミノクロロトルエンスルホン酸や、その塩類は単独で使用してもよいし、混合して使用してもよい。

【0010】本発明では更に、アミノクロロトルエンスルホン酸銅とタンニン酸第一鉄とを含有した消臭剤が提供される。両者の混合比率は消臭する悪臭の成分により自由に変更することが出来る。しかし、アミノクロロトルエンスルホン酸銅分が10%以下になると硫化水素等の硫黄系悪臭物質に対する消臭能力が低下し、また、95%以上になるとトリメチルアミン等窒素系悪臭物質に対する消臭能力が低下する。従って、一般的な悪臭に対する消臭にはアミノクロロトルエンスルホン酸銅1部に対し、タンニン酸鉄0.10~0.25が好ましい。

【0011】本発明の消臭剤は、多孔質の担体に担持させることにより、消臭剤組成物とすることもできる。本発明の消臭剤は、難水溶性の粉末であるので通常金属イオンを担持成分として用いた際に脱落が生じやすい湿式成形でも、歩留まりを自由に設定することができ、必要であればカルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等のバインダー剤を用い非常に高い歩留まりで、任意の組成をもつ自由な形状の組成物とすることができる。この際の形状、組成、製造方法は、本発明の主旨に従うものであれば特に制限するものではないが、歩留まりを向上させ、吸着による更なる消臭効果の向上が期待できることから、多孔性の担体、特に形状の自由度が高いパルプを担体として用いる事が特に好ましい。

【0012】本発明で用いるアミノクロロトルエンスルホン酸銅は、難水溶性で且つ反応性が高く、硫化水素、メチルメルカプタンといった硫黄系の臭気物質、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドといったアルデヒド類をはじめとした多くの臭気物質に対して非常に良好な消臭能力を持つ。また、非常に安定であるため、従来、単に銅塩と鉄塩とを混合して使用した場合に生じていた金属成分同士の相殺作用による消臭性能を低下を招くことがなく、例えば、タンニン酸第一鉄と併用することにより、上述した臭気物質の他に、アンモニア、トリメチルアミンといった窒素系の臭気物質に対しても非常に良好な消臭能力を併せ持つ、それぞれの成分の持つ比較的消臭性能の低い臭気物質に対する消臭を補い合う、広く多くの悪臭に対する消臭が可能となった。

【0013】また、本発明の消臭剤は他の消臭剤成分と直接混合して用いることも可能である。安定性の高い本発明の消臭成分は、他の消臭成分の活性を維持しやす

く、また、他の消臭成分からの影響を受けにくい。これも、本発明の優れた特徴の一つである。

【0014】

【実施例】実施例1

アミノクロロトルエンスルホン酸（4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸：和光純薬工業株式会社製特級試薬）を硫酸第一銅（硫酸第一銅・7水和物：和光純薬工業会社製特級試薬）と等モル量沸騰水中で混合し、生成した懸濁物を濾取した後、沸騰水でよく洗浄して乾燥し、黄緑色微粉末のアミノクロロトルエンスルホン酸銅を得た。この粉末中の一部を使って銅分を原子吸光法で測定し、アミノクロロトルエンスルホン酸と銅との比率を算出したところ、アミノクロロトルエンスルホン酸対銅の比率は2.5~3対1であった。

【0015】実施例2

アミノクロロトルエンスルホン酸（4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸：和光純薬工業株式会社製特級試薬）0.9kgと硫酸第一銅（硫酸第一銅・7水和物：和光純薬工業会社製特級試薬）1.18kgを沸騰水中で混合し、アミノクロロトルエンスルホン酸銅懸濁液を得た。乾燥重量8kgの溶解パルプ（DP）と乾燥重量2kgのカルボキシメチルセルロースをよく離解し、これにアミノクロロトルエンスルホン酸銅懸濁液全量を加え、よく混合した後、120g/lの水酸化ナトリウムでpHを7として、アミノクロロトルエンスルホン酸銅担持パルプを得た。この担持パルプを抄紙し、乾燥して消臭剤組成物を得た。サンプルは黄緑色がっており、表面に異常はなく、乾燥した際に担体であるパルプに対する影響もみられなかった。本組成物の銅含有率を原子吸光法で測定したところ、銅は2.9%であった。

【0016】実施例3

アミノクロロトルエンスルホン酸（4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸：和光純薬工業株式会社製特級試薬）を硫酸第一銅（硫酸第一銅・7水和物：和光純薬工業会社製特級試薬）とモル比がアミノクロロトルエンスルホン酸対銅が3対1となるよう沸騰水中で混合し、アミノクロロトルエンスルホン酸銅懸濁液を得た。別に、硫酸第一鉄（硫酸第一鉄・7水和物：和光純薬工業会社製特級試薬）水溶液に過剰量のタンニン酸水溶液を添加して十分に攪拌し、タンニン酸鉄懸濁液を得た。銅金属分と鉄金属分との比が9対1となるようにこれら2種の懸濁液を混合し、攪拌した後濾取し、洗浄、乾燥を行い、微粉末の消臭剤を得た。微粉末は若干みどりがかった灰色をしていた。

【0017】実施例4

アミノクロロトルエンスルホン酸（4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸：和光純薬工業株式会社製特級試薬）0.81kgと硫酸第一銅（硫酸第一銅・7水和物：和光純薬工業会社製特級試薬）1.08kg

を沸騰水中で混合し、アミノクロロトルエンスルホン酸銅懸濁液を得た。乾燥重量8 kgの溶解パルプ（DP）と乾燥重量1 kgのカルボキシメチルセルロースをよく離解し、アミノクロロトルエンスルホン酸銅懸濁液全量を加え、よく混合した後、120 g/lの水酸化ナトリウムでpHを7として、アミノクロロトルエンスルホン酸銅担持パルプを得た。別に、硫酸第一鉄（硫酸第一鉄・7水和物：和光純薬工業会社製特級試薬）0.15 kgとタンニン酸0.2 kgとを、離解した乾燥重量1 kgのカルボキシメチルセルロース懸濁液中で十分に混合、反応させた後、120 g/lの水酸化ナトリウムでpHを7とし、タンニン酸鉄担持パルプを得た。アミノクロロトルエンスルホン酸銅担持パルプとタンニン酸鉄担持パルプを混合し、よく攪拌した後抄紙し、乾燥して消臭剤組成物を得た。組成物は灰色がかっているが、表面に異常はなく、乾燥した際に担体であるパルプに対する影響もみられなかった。この組成物の銅及び鉄含有率を原子吸光法で測定したところ、銅は2.8%、鉄は0.3%であった。

【0018】比較例1

硫酸第一銅（硫酸第一銅・7水和物：和光純薬工業会社製特級試薬）水溶液と硫酸第一鉄（硫酸第一鉄・7水和物：和光純薬工業会社製特級試薬）水溶液をモル比9対1となるように混合し、攪拌した後加熱乾燥を行い、結晶状のサンプルを得た。サンプルは青みがかった茶色であった。

【0019】比較例2

硫酸第一銅（硫酸第一銅・7水和物：和光純薬工業会社製特級試薬）水溶液と硫酸第一鉄（硫酸第一鉄・7水和物：和光純薬工業会社製特級試薬）水溶液をモル比9対1となるように混合し、120 g/l水酸化ナトリウム水溶液でpHを7とした後、加熱乾燥を行い、結晶状のサンプルを得た。サンプルは茶色であった。

【0020】比較例3

硫酸第一銅（硫酸第一銅・7水和物：和光純薬工業会社製特級試薬）水溶液と硫酸第一鉄（硫酸第一鉄・7水和物：和光純薬工業会社製特級試薬）水溶液をモル比9対1となるように混合し、攪拌した後濾紙（東洋濾紙 5A1

10mm規格）に金属分含有率が10%となるように含浸させ、加熱乾燥してサンプルを得た。サンプルは茶色がかった青色で、硬く、脆くなっていた。

【0021】比較例4

硫酸第一銅（硫酸第一銅・7水和物：和光純薬工業会社製特級試薬）水溶液と硫酸第一鉄（硫酸第一鉄・7水和物：和光純薬工業会社製特級試薬）水溶液をモル比9対1となるように混合し、攪拌した後濾紙（東洋濾紙 5A1 10mm規格）に金属分含有率が10%となるように含浸させ、120 g/l水酸化ナトリウム水溶液でpHを7とした後、加熱乾燥してサンプルを得た。サンプルは濃い茶色で、硬くなっていた。

【0022】比較例5

硫酸第一鉄（硫酸第一鉄・7水和物：和光純薬工業会社製特級試薬）水溶液に過剰量のタンニン酸水溶液を添加して十分に攪拌し、120 g/lの水酸化ナトリウムでpHを7として、タンニン酸鉄懸濁液を得た。乾燥重量8 kgの溶解パルプ（DP）と乾燥重量2 kgのカルボキシメチルセルロースをよく離解、混合し、ここに上記タンニン酸鉄懸濁液を乾燥重量3 kg分加えてよく攪拌した後抄紙し、乾燥してサンプルを得た。サンプルは黒色で表面に異常はなく、乾燥した際に担体であるパルプに対する影響もみられなかった。このサンプルの鉄含有率を原子吸光法で測定したところ、鉄は2.6%であった。

【0023】試験例

実施例1～4及び比較例1～5で得たサンプルを用いて消臭実験を行った。消臭実験は、1 l三角フラスコ中に対象ガスを50 ppm封入し、サンプルを乾燥重量で1.0 gずつ投入した後、10分後、30分後のガス濃度の測定をする方法で行った。対象ガスは硫化水素、トリメチルアミン、アセトアルデヒドの3種を用い、ガス濃度測定は検知管法で行った。試験の結果は表1に示した。比較例では、対象ガス種によっては高い消臭能力を示すが、多くのガス種に対して高い消臭能力は得られず、また、担体への影響も懸念される。

【0024】

【表1】

	硫化水素 ppm		トリethylミン ppm		アセトアルデヒド ppm	
	10分後	30分後	10分後	30分後	10分後	30分後
実施例1	7.6	0.3	24	13	19	4.1
実施例2	6.7	0.2	21	10	17	2.4
実施例3	7.0	0.2	3.2	0.4	19	3.9
実施例4	6.5	0.1	3.0	0.1	17	2.4
比較例1	6.9	0.2	3.0	0.4	50	48
比較例2	12	1.5	18	8.6	50	50
比較例3	6.8	0.1	4.7	1.1	44	43
比較例4	15	2.2	33	16	45	45
比較例5	18	2.3	2.7	0.1	46	44

【0025】

易に任意の方法で成形できる、安価な消臭剤が提供される。

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によると、多くの悪臭ガスに対して優れた消臭能力を示す、容